

RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS SUPERHIDROFÓBICOS EN OLEODUCTOS Y GASODUCTOS MARINOS



MONOGRAFÍA PARA OBTENER EL TÍTULO DE ESPECIALISTA EN GESTIÓN
DE LA INTEGRIDAD Y CORROSIÓN

PRESENTA:

SANTOS GIOVANNY MORA PEÑA

UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y TECNOLÓGICA DE COLOMBIA

BOGOTÁ

2020

RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS SUPERHIDROFÓBICOS EN
OLEODUCTOS Y GASODUCTOS MARINOS

SANTOS GIOVANNY MORA PEÑA

UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y TECNOLÓGICA DE COLOMBIA

BOGOTA

Nota de aceptación:

Firma presidente del jurado

Firma de jurado

Firma de jurado

Bogotá DC. 11 de Diciembre de 2020

“La autoridad científica de la Facultad de Ingeniería, reside en ella misma, por lo tanto no responde por las opiniones expresadas en este trabajo de grado”

DEDICATORIA

Primeramente al creador de todas las cosas, el que me ha dado la fortaleza y sabiduría para afrontar nuevos retos; con sincera humildad agradezco a Dios por este proyecto realizado.

A los seres que más amo mi familia, mis padres, hermanos y amigos, por todo su aliento e impulso para continuar adelante y luchar por mis sueños en toda su grandeza.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi agradecimiento a:

A mis Padres y Hermanos: Por darme la fuerza para conllevar día a día las adversidades en este proceso educativo, y seguir adelante con la frente en alto y triunfante.

Ing. PhD. JOSÉ ANÍBAL SERNA GIL: Por guiarme en cada una de las etapas del desarrollo del proyecto y dar cumplimiento a este desafío.

CONTENIDO

RESUMEN DE LA MONOGRAFIA/ INTRODUCCIÓN	11
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	12
2. JUSTIFICACIÓN	13
3. OBJETIVOS.....	14
3.1. OBJETIVO GENERAL.....	14
3.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS	14
4. CAPITULO I: MARCO TEORICO / ESTADO DEL ARTE.....	15
4.1. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE SUPERFICIES SUPERHIDROFÓBICAS	16
4.2. HUMECTABILIDAD SUPERFICIAL.....	18
4.3. ÁNGULO DE CONTACTO.	19
4.4. METODOS DE FABRICACION PARA RECUBRIMIENTOS SUPERHIDROFOBICOS.....	20
4.4.1. Método pulverización térmica.....	20
4.4.2. Método hidrotermal.	22
4.4.3. Método deposición electroquímica.....	22
4.4.4. Método recubrimiento por inmersión.....	23
4.4.5. Método sol-gel.	24

4.4.6. Método híbrido.	25
5. CAPITULO II: MARCO METODOLOGICO	26
6. CAPITULO III: DESARROLLO DE LA MONOGRAFIA	28
6.1. RECUBRIMIENTOS SUPERHIDROFOBICOS PROPUESTOS	28
6.1.1. Compuesto superhidrofóbico ZIF-8 / POTS / EP.	28
6.1.2. Recubrimiento superhidrofóbico EP-SiO ₂ -CNTs-POTS.	30
6.1.3. Recubrimiento superhidrofóbico (FAS-CeO ₂ / PDMS).	31
6.1.4. Recubrimiento de Cu-Ni superhidrofóbico.	32
6.1.5. Recubrimiento PCFn superhidrofóbico.	32
6.2. APLICACIONES DE RECUBRIMIENTOS SUPERHIDROFÓBICOS PARA TUBERÍAS.	33
6.2.1. Anticorrosión	34
6.2.2. Autolimpiantes.	34
6.2.3. Antihielo.....	35
6.2.4. Antiincrustantes.	35
6.2.5. Reducción de arrastre viscoso.	36
7. CAPITULO IV: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	37
BIBLIOGRAFÍA E INFOGRAFÍA.....	39

LISTA FIGURAS

Figura 1. Esquema de superficies hidrofílica, hidrofóbica y superhidrofóbica.	17
Figura 2. Superficies que presentan características superhidrofóbicas.	17
Figura 3. Ángulo de contacto.	19
Figura 4. Método hidrotermal	21
Figura 5. Esquematización deposición electroquímica.	23
Figura 6. Reacciones químicas método sol-gel.	25

LISTA GRÁFICOS

Gráfico 1. Desarrollo metodológico.....	27
---	----

RESUMEN DE LA MONOGRAFÍA/ INTRODUCCIÓN

Esta monografía es trabajo que representa una investigación documental, un estado del arte que busca profundizar conocimientos relacionados con el control de la corrosión mediante el uso de recubrimientos anticorrosivos superhidrofóbicos para oleoductos y gasoductos marinos. Además esta investigación proporciona una evaluación crítica de los recubrimientos superhidrofóbicos recientemente propuestos para la protección de tuberías de acero al carbono, con aplicaciones en la industria Oíl & Gas con mayor énfasis en zonas marinas. Inicialmente trataremos temas relacionados con las características fisicoquímicas y tipos de mojabilidad, así mismo se discuten los hallazgos recientes en la investigación y fabricación de recubrimientos con estas características. Los diferentes campos en donde sus aplicaciones representan resultados prometedores con el uso de recubrimientos superhidrofóbicos para la prevención de la corrosión.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En la industria de los hidrocarburos uno de los aspectos más importantes es el transporte mediante líneas de oleoductos y gasoductos, por ello es indispensable velar por la integridad y seguridad de los procesos para garantizar continuidad operativa de los activos que transportan y almacenan hidrocarburo. La cual se puede ver afectada por fenómenos como la corrosión interna y externa, siendo este un factor determinante en la industria oil & gas y a pesar que han surgido diferentes técnicas para el control de la corrosión, aun es un tema que presenta muchas dificultades a la hora de ser aplicadas por sus elevados costos.

Las operaciones offshore, son una de las más afectadas debido a que los activos están más expuestos a un alto grado de corrosividad como lo es el agua de mar, sin embargo los recubrimientos han sido el método más efectivo para el control de la corrosión pero aun así se presentan problemas de corrosión por pérdida o deterioro del recubrimiento, dando cabida a la formación de corrosión en la superficie causando daños irreparables en los ductos.

Referente a problemática presente en las operaciones offshore surgen alternativas prometedoras para esta industria con el uso e implementación de recubrimientos anticorrosivos superhidrofóbicos, los cuales garantizan una mayor integridad de los activos y así mismo beneficios en cuanto a lo económico.

2. JUSTIFICACIÓN

Los ductos de acero empleados en la industria de los hidrocarburos para el transporte de petróleo y gas por lo general están expuestos a condiciones ambientales severas internas y externas que provocan la degradación del material por corrosión. Es quizá uno de los problemas más frecuentes en la industria de los hidrocarburos que acarrea grandes costos para su prevención y mitigación. En la actualidad se han implementado técnicas para el control de la corrosión externa como; revestimientos externos como epoxi adherido, esmalte bituminoso, masilla asfáltica, cera, plástico extruido y protección catódica. En cuanto a la corrosión interna, se mitiga mediante el uso de inhibidores de corrosión y biosidas, revestimiento interno inspección y supervisión constante.

No obstante en su gran mayoría las técnicas mencionadas anteriormente para el control de la corrosión son costosas y requieren de gran experticia su implementación. Además en industrias que trabajan en áreas de offshore se observa con mayor agresividad estos fenómenos en cuanto a la integridad mecánica de los activos como el costo. Es por esta razón que surgen alternativas que busquen un enfoque preventivo de la corrosión fácil y barata de implementar en la industria de los hidrocarburos. Recientemente los recubrimientos superhidrofóbicos han surgido, con características innovadoras para el control de la corrosión en áreas offshore, ya que estas disminuyen la reacción entre las especies corrosivas acuosas y el sustrato del acero al limitar significativamente el área de contacto agua-sólido.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GENERAL

Implementar el uso de recubrimientos anticorrosivos superhidrofóbicos en oleoductos y gasoductos offshore con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión garantizando una mayor integridad.

3.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Recopilar y clasificar la mayor información posible relacionada con los recubrimientos superhidrofóbicos en oleoductos y gasoductos como alternativa para el control de la corrosión.
- Beneficios de la implementación de recubrimientos superhidrofóbicos en la industria oil & gas.
- Establecer la interacción de los recubrimientos superhidrofóbicos con diferentes efectos ambientales como la presión, calor y sustancias químicas.
- Evaluar el desempeño de los recubrimientos superhidrofóbicos.

4. CAPITULO I: MARCO TEÓRICO / ESTADO DEL ARTE

Los materiales metálicos se deben proteger, el deterioro natural es un proceso químico lento denominado corrosión. Para su protección en el transcurso de los años se han implementado diferentes métodos, uno de los métodos más efectivos para contrarrestar este problema son los revestimientos. Los recubrimientos han demostrado ser el método más efectivo para la protección de objetos metálicos, estos pueden ser orgánicos o inorgánicos. En la actualidad se viene trabajando en recubrimientos mucho más efectivos como los que presentan características superhidrofóbicas, los cuales tienden a ser prometedores para uso industrial en sectores de transporte y almacenamiento de hidrocarburos. Estos recubrimientos además de proteger, interactúan muy bien con los diferentes efectos ambientales como calor, presión y sustancias químicas. Los recubrimientos anticorrosivos superhidrofóbicos tienen propiedades físicas repelentes al agua en las superficies revestidas, ganando gran interés en las nuevas investigaciones que prometen una solución para el control de la corrosión de metales gracias a sus características, previniendo la formación de células corrosivas en la superficie del metal. Para conocer más de cerca el comportamiento de estos recubrimientos estudiaremos un poco más en detalle el fenómeno de hidrofobicidad, el cual viene inspirado de plantas que presentan este fenómeno en sus hojas.¹

¹ Smart superhydrophobic anticorrosive coatings - ScienceDirect. (n.d.). Retrieved November 20, 2020, from <https://biblio.uptc.edu.co:2057/science/article/pii/B9780128498705000094>

4.1. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE SUPERFICIES SUPERHIDROFÓBICAS

Las superficies que presentan características de superhidrofobicidad son aquellas que presentan planos que tienen un ángulo de contacto con el agua igual o superior a los 150° y además presentan un ángulo de deslizamiento igual o menor a los 10° , tal como se observar en la Figura 1. Las superficies superhidrofóbicas son idealizadas de la naturaleza en plantas y animales, como las hojas y flor de loto, zancudos de agua, alas de mariposa, pétalos de rosa, alas de libélula y plumas de pavo real, así como ilustra en la Figura 2. Basados en el efecto del loto, descubierto en los años setenta a partir de estudios de microscopia de las propiedades hidrofobias naturales que prestaba las hojas y la flor de loto.²

Generalmente las superficies superhidrofóbicas se obtienen por una combinación de materiales de baja energía superficial y superficie microestructural rugosa, esto facilita que el aire quede atrapado dentro de estas cuando se ponen en contacto con el agua, así se genera una barrera adicional para estos materiales. En relación a lo anterior, los recubrimientos que presenten características superhidrofóbicas son muy apropiados para proteger las tuberías contra los daños generados por la corrosión y el ensuciamiento para operaciones que se desarrollan en un entorno marino.

² Ijaola, A. O., Farayibi, P. K., & Asmatulu, E. (2020). Superhydrophobic coatings for steel pipeline protection in oil and gas industries: A comprehensive review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 83(July), 103544. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103544>

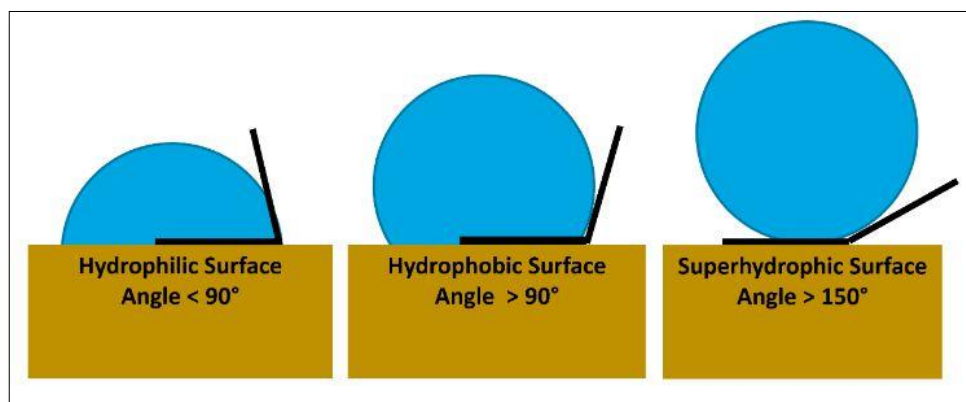


Figura 1. Esquema de superficies hidrofílica, hidrofóbica y superhidrofóbica.³

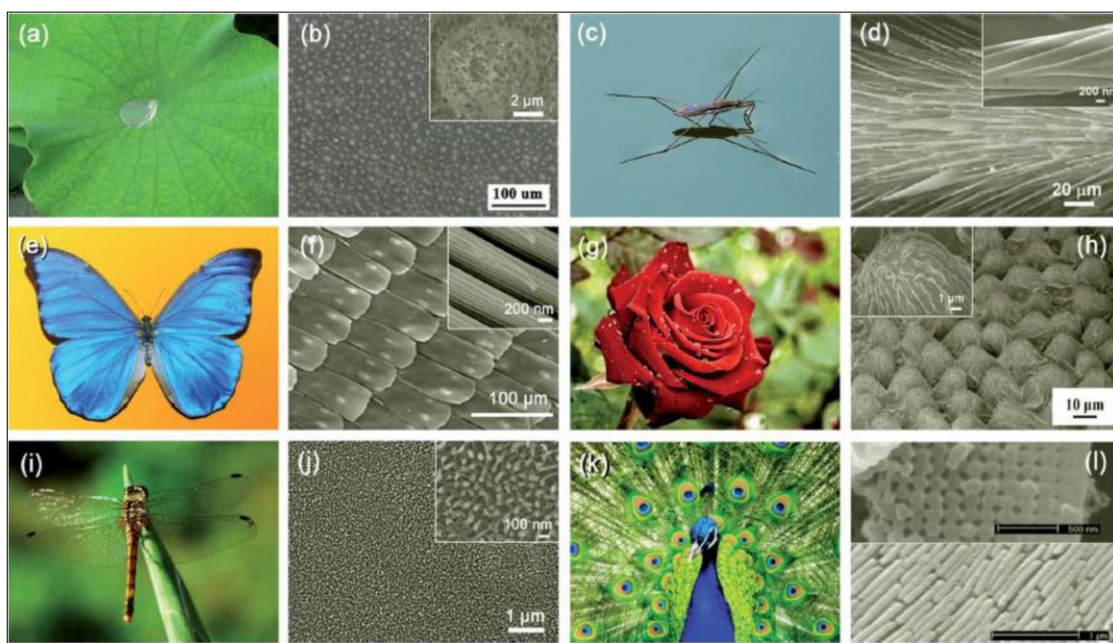


Figura 2. Superficies que presentan características superhidrofóbicas.⁴

³ "Gestión de la humedad presente en los sistemas de filtración de aire de entrada | Nederman MikroPul." <https://www.nedermanmikropul.com/es-mx/knowledge-center/dealing-with-moisture-in-air-inlet-filtration-systems> (accessed Nov. 20, 2020).

⁴ "1-s2.0-S187551002030398X-gr2_lrg.jpg (3354×1908)." https://biblio.uptc.edu.co:2208/content/image/1-s2.0-S187551002030398X-gr2_lrg.jpg (accessed Nov. 20, 2020).

4.2. HUMECTABILIDAD SUPERFICIAL

El grado de superhidrofobicidad depende directamente de las características de humectabilidad que la superficie de interés. Existe humectabilidad cuando un líquido aplicado humecta o se esparce sobre una superficie sólida debido a la tensión superficial. Además la humectabilidad de una superficie está determinada por el contacto que exista con la superficie sólida.

El ángulo de contacto está determinado por el ángulo entre el plano de la superficie sólida y la tangente a la superficie del líquido en el punto de contacto, tal como se observa en la figura 1. Existen modelos físicos que representan la relación entre el ángulo de contacto a la energía de Gibbs mínima del sistema, la energía o tensión sólida y otras características sólidas. Los modelos físicos incluyen el modelo de Young para superficies sólidas ideales; el modelo Wenzel que determina la rugosidad de la superficie sólida; el modelo de Cassie, ideal para cuando un líquido está en contacto con una superficie sólida heterogénea; y el modelo de Cassie-Baxter, que se emplea para cuando un líquido se asienta sobre una superficie sólida con textura con aire atrapado debajo del líquido. Para lograr que una superficie sea autolimpiante o se seque rápidamente, para esto debe reducirse la energía superficial por debajo de la tensión superficial del agua (72mN/m), de igual forma aplica cuando se necesita una fricción superficial escasa para poder moverse por el agua como por ejemplo en el caso de los barcos.⁵

⁵ "Humectabilidad." <https://www.plasma.com/es/glosario-de-tecnologia-del-plasma/humectabilidad/> (accessed Nov. 20, 2020).

4.3. ÁNGULO DE CONTACTO.

El ángulo de contacto es la forma que toma un líquido cuando entra en contacto con un sólido. Basados en esto existen superficies con características superhidrófobas y superhidrófilas. El ángulo de contacto mide el ángulo que forma un líquido al entrar en contacto con un sólido. Cuando las fuerzas de adherencia son muy altas el ángulo es menor de 90° ya que el líquido es atraído por el sólido y se extiende, en el caso del agua se denomina superficies hidrófilas. En el caso de que las fuerzas de atracción sean muy bajas la superficie tenderá a repeler el líquido y el ángulo será mayor de 90° , en el caso del agua se le llama hidrófobas. Además el ángulo de contacto entre un sólido y un líquido va a depender de la tensión superficial entre sólido y gas, tensión superficial entre sólido y líquido, y la tensión superficial entre líquido y gas. Lo anterior permite estudiar las propiedades ideales para implementar recubrimientos anticorrosivos para el uso de oleoductos y gasoductos operando en entornos marinos muy corrosivos.⁶

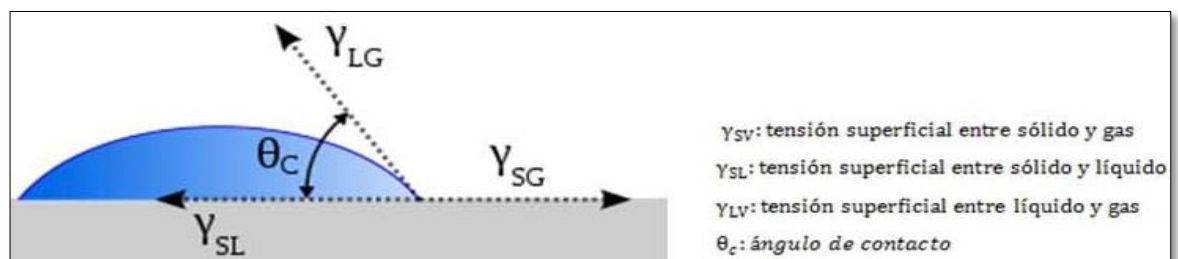


Figura 3. Ángulo de contacto.⁷

⁶ “¿Qué es el ángulo de contacto? - atria Innovation.” <https://www.atriainnovation.com/que-es-el-angulo-de-contacto/> (accessed Nov. 20, 2020).

⁷ “20161024_Blog_2-1.jpg (850×313).” https://atriainnovation.com/wp-content/uploads/2016/11/20161024_Blog_2-1.jpg (accessed Nov. 20, 2020).

4.4. MÉTODOS DE FABRICACIÓN PARA RECUBRIMIENTOS SUPERHIDROFÓBICOS.

Algunos de los métodos prometedores para la fabricación de recubrimientos con propiedades superhidrofóbicas son; hidrotermal, pulverización térmica, deposición electroquímica, recubrimiento por inmersión, sol-gel, e híbrido.

4.4.1. Método pulverización térmica.

La pulverización térmica es un método que requiere de un tamaño específico de partícula por lo general entre 1 a 5^o μm , que pueden ser en forma sólida, fundida o semifundida, de materiales diferentes en sustratos requeridos para producir un recubrimiento, estos revestimientos pueden ser polímeros, cerámicos, metales o mezclas de materiales específicos.

Para el caso de las partículas fundidas o semifundidas su ideal es formar una fina salpicadura mediante el golpeo a la superficie del sustrato u objetivo, solidificándose rápidamente. Este impacto genera una acumulación de partículas y una interconexión entre salpicaduras, siendo aproximadamente de 10 μm de espesor las salpicaduras. Para la generación de salpicaduras se puede por diferentes métodos, que clasifican la pulverización térmica, los cuales son; método de pulverización térmica en suspensión (STSM), pulverización en frío método de pulverización de gas (CGSM), pulverización por arco (AS), pulverización de plasma al vacío (VPS), pulverización por llama (FS), pulverización de oxidocombustible de alta velocidad (HVOF), pulverización de plasma en atmósfera

controlada (CAPS), pulverización de plasma atmosférico (APS) y pulverización con pistola de detonación (D-GUN).

De los métodos utilizados para la fabricación de recubrimientos superhidrofóbicos, el método de pulverización térmica ha demostrado ser el más versátil y más utilizado. La aspersión térmica es uno de los métodos más utilizados para producir recubrimientos que tienen características de resistencia a la corrosión, al desgaste y desgaste. Este método permite una fabricación en masa fácil sobre diversos sustratos de acero, el cual tiene gran utilidad en control de la corrosión en la industria oil & gas.

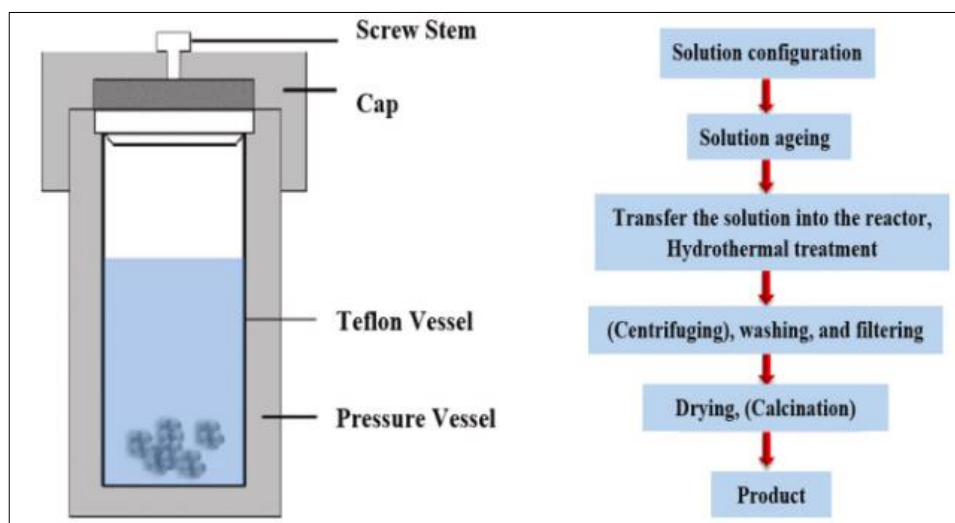


Figura 4. Método hidrotermal⁸

⁸ "1-s2.0-S187551002030398X-gr8.jpg (646×390)." <https://biblio.uptc.edu.co:2208/content/image/1-s2.0-S187551002030398X-gr8.jpg> (accessed Dec. 09, 2020).

4.4.2. Método hidrotermal.

Este método es llevado a cabo a través de reacciones químicas en un recipiente cerrado el cual está por encima de la presión y temperatura ambiente, 15 psi y 100 °C respectivamente. El método hidrotermal se caracteriza por disolver y cristalizar una sustancia poco soluble en condiciones normales, más específicamente este método es un caso especial de reacciones de transporte químico, en la Figura 4 se observa en síntesis el método hidrotermal. Este método es utilizado para sinterizar micro-nanoestructuras biomiméticas y superhidrofóbicas en aceros al carbono, inoxidable aleaciones de aluminio, aleaciones de magnesio y cobre.

4.4.3. Método deposición electroquímica.

El método de electrodeposición electroquímica involucra el uso de electricidad con el fin de reducir los iones de un material de una solución (electrolito) y así depositar el material formando una película delgada sobre la superficie a recubrir o sustrato (cátodo) tal como se observa en la Figura 5. Este método tiene gran utilidad para la modificación y mejorar las características funcionales de una superficie, para diversos materiales. El método de electrodeposición se puede llevar a cabo de forma de electrodeposición o deposición electroforética. La galvanoplastia por lo general es llevada a cabo en una solución acuosa de especies iónicas, a diferencia de la galvanoplastia la deposición electroforética se desarrolla en una superficie de partículas.

En cuanto a la fabricación de superficies superhidrofóbicas, la deposición electroquímica tiene ventajas como: elevada eficiencia, simplicidad, poco tiempo de fabricación, factibilidad en el control, bajo costo, y obtención de varias

morfologías de superficie. En la actualidad se ha implementado el uso de este método con fines investigativos para fabricar recubrimientos superhidrofóbicos en superficies de acero al carbono e inoxidable, una técnica muy provechosa para el control de la corrosión.

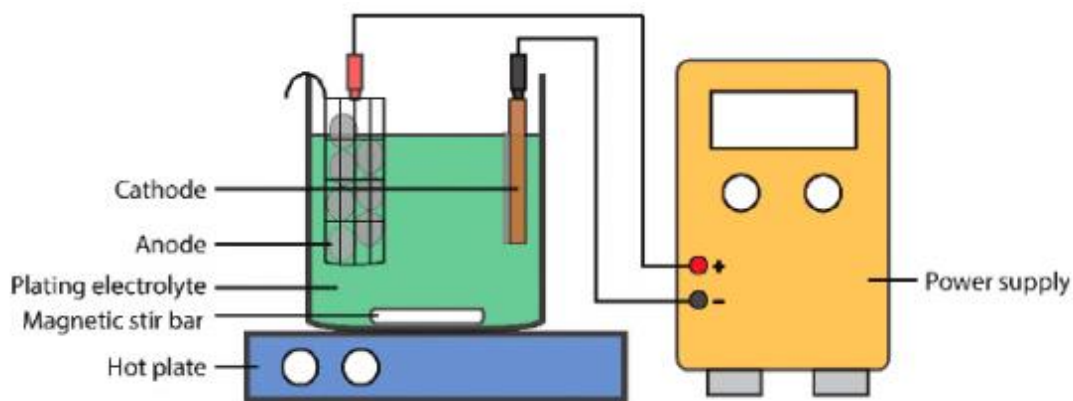


Figura 5. Esquematización deposición electroquímica.⁹

4.4.4. Método recubrimiento por inmersión.

Es un método utilizado en la industria para el revestimiento de superficies de diferentes materiales.

El cual consta de dos pasos: para el primer caso es necesario que el material se empape en una solución de nanocompuestos y para el segundo caso el material se levanta lentamente a una velocidad constante y controlada. Con este método a medida que se retira el material de la solución, este se cubre con un revestimiento de nanocompuestos. La cantidad de nanocompuestos o recubrimiento se controla mediante la razón de tracción forzada, el cual va a determinar el grosor del

⁹ "1-s2.0-S187551002030398X-gr11.jpg (535×198)."
<https://biblio.uptc.edu.co:2208/content/image/1-s2.0-S187551002030398X-gr11.jpg> (accessed Dec. 09, 2020).

recubriendo sobre el material. Los revestimientos más gruesos se forman a razones bajas de estiramiento, ya que la evaporación del solvente es mayor que la concentración de placa, por otro lado ocurre todo lo contrario a razones altas de estiramiento. Los beneficios de este método vienen dados a la factibilidad para aplicar en una superficie compleja, permite la reutilización de materiales y el uso a nivel industria.

4.4.5. Método sol-gel.

El método sol-gel involucra una reacción química que proviene de un ion o compuesto molecular, la cual produce una estructura tridimensional debido a un enlace entre el oxígeno y los iones y la liberación de agua o moléculas pequeñas tal como se observa en la Figura 6. Por esta razón el método sol-gel se denomina como reacción de policondensación obteniendo una red en 3D. Este método es ideal para la fabricación de recubrimientos superhidrofóbicos, el cual logra tener una muy buena estabilidad térmica, este método es muy complementario al método de deposición física y química. Los materiales poliméricos son fabricados mediante el método sol-gel, las principales dificultades de este método vienen dadas por la agrietabilidad, la tensión mecánica y los límites de espesor. Por otro lado las ventajas del método sol-gel son: buena rentabilidad; control de las propiedades eléctricas, estructurales u ópticas de las películas; temperatura de proceso; buena homogeneidad al ser aplicado en materiales con gran complejidad y finalmente logrando recubrimientos de muy buena calidad.

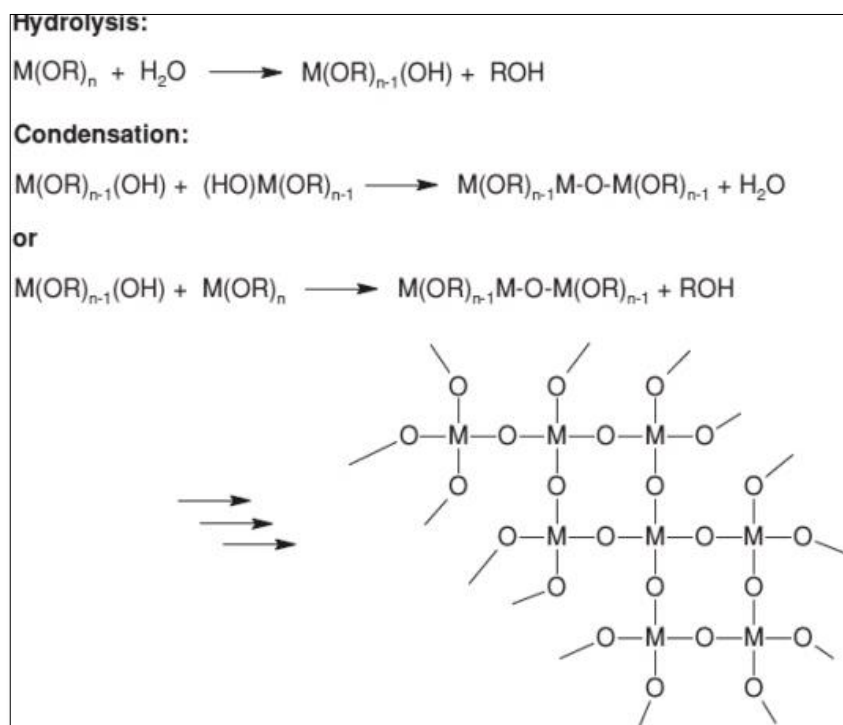


Figura 6. Reacciones químicas método sol-gel.¹⁰

4.4.6. Método híbrido.

Las investigaciones en la actualidad se han centrado en la fabricación de recubrimientos superhidrofóbicos sobre materiales de acero mediante la combinación de diferentes métodos de fabricación como el método hidrotermal y electrodeposición, método de grabado químico y pulverización, electrodeposición y deposición química de vapor.

¹⁰

"1-s2.0-S187551002030398X-gr15_lrg.jpg

(2369×1976)."

https://biblio.uptc.edu.co:2208/content/image/1-s2.0-S187551002030398X-gr15_lrg.jpg (accessed Dec. 09, 2020).

5. CAPITULO II: MARCO METODOLÓGICO

El presente trabajo está desarrollado mediante el estudio en detalle del estado del arte relacionado con los recubrimientos superhidrofóbicos con aplicaciones en la industria petroquímica. La información recopilada está limitada en un periodo entre los años 2016 y 2020, tratándose de un tema muy prometedor de los últimos tiempos, la información fue estudiada y analizada en detalle de diferentes fuentes como; bases de datos, artículos científicos, revistas e investigación indexadas, entre otras.

Basados en los criterios de búsqueda tomados para recopilar data sobre recubrimientos superhidrofóbicos, a partir de la información se realizó un estudio documental en detalle siguiendo la metodología de estudio seleccionando prioritariamente publicaciones de investigaciones muy recientes sobre el tema, con el propósito de analizar información lo más actualizada posible.

Además el presente trabajo pretende sustentar en resumen lo trabajado en recubrimientos anticorrosivos superhidrofóbicos, un tema tan prometedor en la industria petroquímica, como lo es el control de la corrosión mediante recubrimientos, tratando temas relacionados con la naturaleza del proceso hidrofóbico y sus características físicas, para la fabricación e implementación de recubrimientos con este tipo de comportamiento. Así mismo se proponen algunos recubrimientos que presentan características hidrofóbicas, que además presentan aplicabilidades prometedoras para el control de la corrosión en oleoductos y

gasoductos marinos, donde las condiciones del medio presentan características muy agresivas para materiales metálicos.

En el Gráfico 1 se sustenta el desarrollo metodológico del presente trabajo ejecutado mediante un proceso secuencial de análisis de la información.

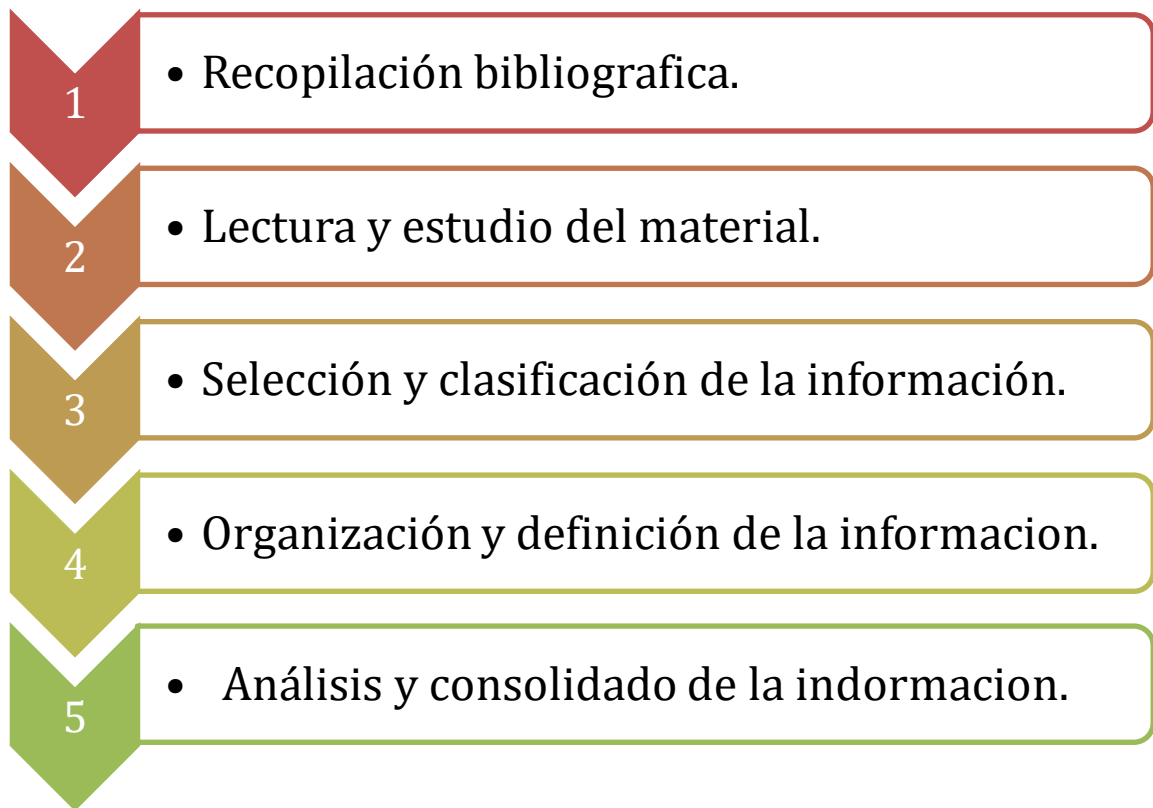


Gráfico 1. Desarrollo metodológico.

6. CAPITULO III: DESARROLLO DE LA MONOGRAFÍA

6.1. RECUBRIMIENTOS SUPERHIDROFÓBICOS PROPUESTOS

Existen diferentes técnicas de fabricación de para producir recubrimientos superhidrofóbicos con un amplio margen de aplicabilidades, tal como lo mencionado anteriormente. Todos los métodos mencionados están en la capacidad de proporcionar superficies con un ángulo de contacto con el agua mayor a los 150° , es claro mencionar que para los recubrimientos producidos por método de pulverización térmica y recubrimiento por inmersión tienen características de Hidrofobicidad con un ángulo de contacto inferior a los 150° en relación a las demás técnicas. En relación a los métodos mencionados el que mejor desempeño ofrece son los métodos híbridos los cuales mediante modificación química y pulverización proporcionan superficies superhidrofóbicas con un ángulo de contacto superior a los 166° , seguidamente está el método de pulverización térmica con un ángulo de contacto de 163° .

6.1.1. Compuesto superhidrofóbico ZIF-8 / POTS / EP.

De forma innovadora se fabricó un revestimiento superhidrófobo basados en nanopartículas con estructuras metalorgánicas (MOF) y estructuras de imidazolato zeolítico (ZIF). Especialmente en los ZIF, ZIF-8 es uno de los más estudiados gracias a su fácil síntesis, buena estabilidad, tamaño controlable y un buen tamaño de poro.

Con el propósito de mejorar las propiedades de los recubrimientos superhidrofóbicos actuales y además de abarcar más su aplicación, para este recubrimiento se adoptaron materiales MOF clásico (ZIF-8) para la producción de un recubrimiento superhidrofóbico con excelentes características. mediante un proceso de sinterización de nanopartículas de ZIF-8 con hidroxilo en medio acuoso a temperatura ambiente para la fabricación del recubrimiento, aplicando una modificación con perfluorooctiltrietoxisilano (POTS) de baja energía superficial. Se fabricó un revestimiento superhidrofóbico mediante la combinación del revestimiento ZIF-8/ EP con las buenas propiedades de unión que ofrece el revestimiento de la resina epoxi (EP).

El recubrimiento superhidrofóbico ZIF-8 / POTS / EP, ha demostrado ser una buena muestra de recubrimientos innovadores con una excelente repelencia al agua con un ángulo de contacto de hasta $168,2^\circ$, también este recubrimiento ha demostrado buenas propiedades de rigidez y durabilidad, garantizando su superhidrofobicidad contra el agua en un pH 1 y 13, después de pasar todas la pruebas de abrasión (papel lija 800 rejillas por 200 cm a una presión de 11,3KPa), pruebas de resistencia a la intemperie del ambiente por 180 días, inmersión en una solución de NaCl al 3,5% durante 60 días. El recubrimiento ha demostrado tener buenas características como buen rendimiento de autolimpieza; el recubrimiento ZIF-8 / POTS / EP permite una anticontaminación con sustancia expuestas en el agua.

Además presenta excelente resistencia a la corrosión una característica importante para el control de la corrosión el aplicaciones de industria oil & gas.

El recubrimiento ZIF-8 / POTS / EP presenta buen rendimiento logrando que el agua fría logre congelarse por fuera de su superficie manteniendo a si la superhidrofobicidad.¹¹

6.1.2. Recubrimiento superhidrofóbico EP-SiO₂-CNTs-POTS.

El recubrimiento superhidrofóbico EP-SiO₂-CNTs-POTS, está fabricado a base de una resina epoxi (EP), además de la implementación de nanotubos de carbón (CNT) y una modificación con perfluorooctiltrietoxisilano (POTS). Este recubrimiento presenta características buenas de durabilidad y resistencia, las propiedades de superhidrofobicidad son buenas con un ángulo de contacto con el agua de 164° y un ángulo de deslizamiento de 4°, esta recubrimiento se fabricó mediante la técnica de curado ambiental y pulverización en un solo paso.

Posteriormente de realizada las pruebas mecánicas, el recubrimiento ha presentado superhidrofobicidad estable, con una excelente durabilidad. Los ensayos electroquímicos mostraron que el recubrimiento superhidrofóbico EP-SiO₂-CNTs-POTS presentaba una baja densidad de corrosión, garantizando así una excelente propiedad anticorrosiva.¹²

¹¹ H. Chen, F. Wang, H. Fan, R. Hong, and W. Li, "Construction of MOF-based superhydrophobic composite coating with excellent abrasion resistance and durability for self-cleaning, corrosion resistance, anti-icing, and loading-increasing research," *Chem. Eng. J.*, p. 127343, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.127343.

¹² B. Han *et al.*, "Durable and anti-corrosion superhydrophobic coating with bistratal structure prepared by ambient curing," *Prog. Org. Coatings*, vol. 149, p. 105922, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.porgcoat.2020.105922.

6.1.3. Recubrimiento superhidrofóbico (FAS-CeO 2 / PDMS).

El recubrimiento de características superhidrofóbicas FAS-CeO 2 / PDMS, se fabricó mediante la mezcla de micro/ nanopartículas modificadas de dióxido de cerio CeO₂, silano FAS y polidimetilsiloxano PDMS los cuales poseen buena resistencia a la abrasión, el rayado, irradiaciones UV y medios corrosivos. Las nanopartículas de dióxido de cerio en el recubrimiento superhidrofóbico actuaron como partículas de baja energía superficial, para así construir una estructura rugosa, además proporciono una barrera de protección y características de inhibidor de corrosión al recubrimiento. El recubrimiento superhidrofóbico FAS-CeO 2/ PDMS, puede mantener su superhidrofobicidad hasta 30 ciclos de abrasión y 240 horas de exposición a la irradiación UV. Presenta una excelente resistencia a la corrosión gracias a la interfaz de aire que genera el recubrimiento la cual funciona como una barrera física y el comportamiento de inhibidor que proporciona el dióxido de cerio. Este recubrimiento superhidrofóbico permite ser aplicado a una variedad de materiales logrando obtener un ángulo de contacto con el agua de 161° y un ángulo de deslizamiento de 4°. De forma general el recubrimiento superhidrofóbico FAS-CeO 2 / PDMS, presenta excelentes propiedades de resistencia a los rayos UV, buena durabilidad y resistencia a la corrosión, características avanzadas que tienen gran aplicabilidad en la industria petrolera.¹³

¹³ K. An *et al.*, "Large-scale preparation of superhydrophobic cerium dioxide nanocomposite coating with UV resistance, mechanical robustness, and anti-corrosion properties," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 384, p. 125312, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.125312.

6.1.4. Recubrimiento de Cu-Ni superhidrofóbico.

El recubrimiento superhidrofóbico de Cu-Ni se fabricó mediante un mecanismo fácil y económico con el fin de cumplir las características de recubrimiento superhidrófobo multifuncional en superficies de acero. Este recubrimiento se produjo mediante la técnica de electrodeposición, seguida de una modificación con ácido mirístico. La combinación de la estructura en forma de rama y los niveles bajos de energía superficial, permiten que los contaminantes y las incrustaciones no se adhieran a la superficie del recubrimiento, los cuales pueden ser eliminados o retirados de forma fácil sin mojar la superficie. Además es importante resaltar que este recubrimiento está en la capacidad de conservar sus propiedades de hidrofobicidad incluso al estar sumergido en soluciones ácidas o en ambientes de aire intenso. El recubrimiento está preparado para formar una barrera que impide el ataque de solución del electrolito garantizando así una buena resistencia a la corrosión. El recubrimiento superhidrofóbico de Cu-Ni económico y duradero, presenta gran aplicabilidad en superficies metálicas para el control de la corrosión y proteger el material ante contaminantes agresivos.¹⁴

6.1.5. Recubrimiento PCFn superhidrofóbico.

El recubrimiento PCFn de características superhidrófobas es fabricado por primera vez con nanocompuestos pulverizables electroquímicamente con una estructura de superficie esférica biomimética, proporcionando propiedades superhidrófobas

¹⁴ E. Liu, X. Yin, J. Hu, S. Yu, Y. Zhao, and W. Xiong, "Fabrication of a biomimetic hierarchical superhydrophobic Cu-Ni coating with self-cleaning and anti-corrosion properties," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 586, p. 124223, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.colsurfa.2019.124223.

y autolimpiantes, además de contar con buena durabilidad, buena resistencia al calor y resistencia a la abrasión) y excelentes propiedades anticorrosivas.

El recubrimiento de PCFn ha demostrado superhidrofobicidad en diferentes condiciones o sustratos y facilidad para ser limpiado de la suciedad con solo gotas de agua. El recubrimiento muestra buenas propiedades de durabilidad se conservan incluso en superficies calentadas hasta los 500°C y una resistencia de impacto de 2000 g impacto con arena. El recubrimiento PCFn conserva la hidrofobicidad en soluciones acidad y alcalinas fuertes, demostrando efectos anticorrosivos, ideales para el control de la corrosión por burbujas de aire efecto de aglomeración. Estas características propiedades del recubrimiento superhidrofóbico brindan grandes funcionabilidades las cuales son muy convenientes en la industria petroquímica para la protección de los ducos de transportan de materia prima.¹⁵

6.2. APLICACIONES DE RECUBRIMIENTOS SUPERHIDROFÓBICOS PARA TUBERÍAS.

Las principales aplicaciones que tienen los recubrimientos con características de superhidrofobicidad, están relacionadas con el control anticorrosivo, autolimpiantes, antihielo, antiincrustante y separación aceite-agua.

¹⁵ Y. Zhu, F. Sun, H. Qian, H. Wang, L. Mu, and J. Zhu, "A biomimetic spherical cactus superhydrophobic coating with durable and multiple anti-corrosion effects," *Chem. Eng. J.*, vol. 338, pp. 670–679, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.01.082.

6.2.1. Anticorrosión

Uno de los enfoques más importantes en las últimas investigaciones sobre los recubrimientos superhidrofóbicos se han centrado en busca del control de la corrosión para las estructuras de acero en las diferentes aplicabilidades que tiene este, cabe mencionar que una de las industrias más beneficiadas con este tipo de recubrimientos es la industria petroquímica en zonas marinas. Uno de los recubrimientos que presenta buenas propiedades de superhidrofobicidad es Ni/Cr₂O el cual a mostrado tener un ángulo de contacto con el agua de 167° y una microdureza de 755 HV. Otro recubrimiento que presenta estas características es el recubrimiento de sílice electroactivo que contiene oligoanilina, la capacidad de prevenir la corrosión a la naturaleza superhidrofóbica del recubrimiento.

También se han fabricado recubrimientos con superficies resbaladizas esto con infusión de líquido biomimético en materiales de acero, mediante una técnica con láser de nanosegundos seguido de una modificación química, creando una superficie resbaladiza con un ángulo de contacto bajo en el acero, la resistencia a la corrosión de la superficie resbaladiza del recubrimiento se debe a las excelentes propiedades antihumectantes que presenta el recubrimiento.

6.2.2. Autolimpiantes.

Una de las propiedades que común mente se encuentra en los recubrimientos superhidrófobos es la autolimpieza, la cual es la capacidad que tiene una superficie para eliminar suciedad o contaminantes sin intervención externa.

Estas superficies pueden ser obtenidas de diferentes formas; el uso de aditivos fotocatalíticos como TiO₂, lo cual genera que se descompongan los cuerpos

orgánicos extraños cuando este se exponen a la luz, otro son los fabricados en donde la superficie presenta propiedades hidrofóbicas. Además para aplicaciones de autolimpieza es conveniente tener en cuenta la rugosidad de la superficie con compuestos de baja energía los cuales pueden mejorar la superhidrofobicidad de la superficie.

6.2.3. Antihielo.

La acumulación de hielo es un fenómeno natural que no se puede controlar el cual tiene presencia en climas fríos, esta formación y acumulación de hielo afectan en gran proporción a la superficie de los oleoductos utilizados para el transporte de petróleo crudo y derivados del mismo, afectando directamente la integridad de las operaciones en la industria del petróleo y gas.

En la actualidad investigaciones se han dado a la tarea de fabricar recubrimientos antihielo como los recubrimientos superhidrofóbicos, los cuales han sido de mucha atención en los últimos por los grandes beneficios que ofrecen a nivel industria.

6.2.4. Antiincrustantes.

Las incrustaciones es la acumulación de bacterias, microorganismos, algas, algas marinas en superficies mojadas. Las estructuras sumergidas en el agua de mar se ven afectadas por la adherencia de las incrustaciones, estas son un problema a tratar constantemente en la industria marina, petrolera y acuáticas, contricciones, embarcaciones etc.

Los recubrimientos con características superhidrófobas han surgido como una solución para los problemas relacionados con las bioincrustaciones, esto se debe a que presenta una estructura a micro-nanoescala que logran una baja

humectabilidad, reduciendo la cantidad de bioincrustaciones adheridas a la superficie del material. Las nanopartículas de plata, han demostrado ser muy resistentes a los microorganismos cuando son empleados para la fabricación de superficies superhidrofóbicas.

6.2.5. Reducción de arrastre viscoso.

Uno de los problemas presentes en el transporte de petróleo crudo y productos derivados del petróleo en tuberías, en su gran mayoría la potencia de bombeo es utilizado para superar la resistencia de la pared de la tubería y flujo. Reducir esta resistencia trae buenos beneficios económicos, en la actualidad se ha propuesto el uso de revestimientos internos de la tubería con recubrimientos superhidrofóbicos, siendo esta una forma factible de reducir el arrastre causado por la fricción del flujo. Además independiente del régimen del flujo, turbulento o laminar, cuando se tiene un revestimiento interno de características superhidrofóbicas en la pared de la tubería, esta disminuirá notablemente el esfuerzo cortante y causara un deslizamiento en la pared de la tubería, evitando problemas futuros de erosión.

7. CAPITULO IV: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La presente monografía desarrollada mediante un estudio metodológico en detalle del estado del arte en relación a los recubrimientos superhidrofóbicos recientemente desarrollados con aplicabilidad en los oleoductos y gasoductos marinos. El trabajo desarrollado inicialmente trata lo relacionado a las propiedades físicas de hidrofobicidad como la humectabilidad.

También se trataron los diferentes métodos utilizados para la fabricación de recubrimientos superhidrofóbicos sobre materiales de acero, analizando cada uno de los métodos de fabricación.

Se mencionaron las diferentes aplicaciones que brindan los recubrimientos superhidrofóbicos en la industria como; prevención de la corrosión, anti-bioincrustante, deshielo, entre otros. Mencionando las propuestas que han brindado las investigaciones en cada uno de los casos.

Aspectos importantes que se deben tener en cuenta para la fabricación de superficies superhidrofóbicas es la química de la superficie (energía de superficie) y la geometría de superficie (rugosidad de la superficie).

Dentro de los métodos utilizados para la fabricación de recubrimientos superhidrofóbicos para tuberías de acero, el método de pulverización ha

demostrado ser el más versátil y utilizado para la producción de este tipo de recubrimientos. Además investigaciones han demostrado que las nanopartículas de plata presentan gran resistencia a los microorganismos ideal para la producción de superficies superhidrofóbicas.

Las nuevas investigaciones se deben enfocar en el desarrollo de recubrimientos superhidrofóbicos con propiedades inteligentes que presenten características de inhibidores de corrosión, brindando al recubrimiento propiedades anticorrosivas, antiincrustantes y autocurativas con una mínima intervención ante efectos ambientales como la exposición a los rayos UV.

Además las nuevas investigaciones deben buscar nuevas formas de fabricación de este tipo de recubrimientos, garantizando una vida útil mucho mayor, ya que las actuales su durabilidad es muy limitada a nivel industria.

Uno de los medios más necesitado sin duda alguna es el medio marino en donde se desarrolla todo lo referente a oleoductos y gasoductos marinos.

Por último se deben hacer investigaciones de recubrimientos superhidrofóbicos en donde sus estudios tomen materiales industriales que tengan aplicabilidad en los oleoductos y gasoductos, como aceros de grado industrial destinado al transporte del gas y petróleo de alta presión y elevadas temperaturas, protegiendo la integridad de los activos sin elevados costos.

BIBLIOGRAFÍA E INFOGRAFÍA.

Sharafudeen, R. Smart superhydrophobic anticorrosive coatings. in *Advances in Smart Coatings and Thin Films for Future Industrial and Biomedical Engineering Applications* 515–534 (Elsevier, 2019). doi:10.1016/B978-0-12-849870-5.00009-4.

Ijaola, A. O., Farayibi, P. K. & Asmatulu, E. Superhydrophobic coatings for steel pipeline protection in oil and gas industries: A comprehensive review. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **83**, 103544 (2020).

Gestión de la humedad presente en los sistemas de filtración de aire de entrada | Nederman MikroPul. <https://www.nedermanmikropul.com/es-mx/knowledge-center/dealing-with-moisture-in-air-inlet-filtration-systems>.

Chen, H., Wang, F., Fan, H., Hong, R. & Li, W. Construction of MOF-based superhydrophobic composite coating with excellent abrasion resistance and durability for self-cleaning, corrosion resistance, anti-icing, and loading-increasing research. *Chem. Eng. J.* 127343 (2020) doi:10.1016/j.cej.2020.127343.

Han, B. et al. Durable and anti-corrosion superhydrophobic coating with bistratal structure prepared by ambient curing. *Prog. Org. Coatings* **149**, 105922 (2020).

An, K. et al. Large-scale preparation of superhydrophobic cerium dioxide nanocomposite coating with UV resistance, mechanical robustness, and anti-corrosion properties. *Surf. Coatings Technol.* **384**, 125312 (2020).

Liu, E. et al. Fabrication of a biomimetic hierarchical superhydrophobic Cu-Ni coating with self-cleaning and anti-corrosion properties. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **586**, 124223 (2020).

Zhu, Y. et al. A biomimetic spherical cactus superhydrophobic coating with durable and multiple anti-corrosion effects. *Chem. Eng. J.* **338**, 670–679 (2018).